PATENT 0020-5212P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant:

YAMASAKI et al.

Conf.:

UNASSIGNED

Appl. No.:

10/750,828

Group: UNASSIGNED

Filed:

January 5, 2004

Examiner: UNASSIGNED

For:

ORGANIC ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTO-

RECEPTOR

LETTER

MAR 5 2004

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

Country

Application No.

Filed

JAPAN

2003-000523

January 6, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

ofohn W. Bailey,

P.O. Box 747

Falls Church, VA 22040-0747

(703) 205-8000

Attachment(s)

0020-5212P

JWB/enm

(Rev. 02/12/2004)

538564

YAMASAKI et al.

(703) 205-8000

10/750,828
Filed January 5,200+
Docket No.0020-5212P
Birch, Stewart, Kolasch
& Birch, Lup

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 1月 6日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-000523

[ST. 10/C]:

[JP2003-000523]

出 願 . 人
Applicant(s):

オリヱント化学工業株式会社

2003年12月22日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 今井康



【書類名】 特許願

【整理番号】 187242

【提出日】 平成15年 1月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/06

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリヱント化学工業

株式会社内

【氏名】 山▲崎▼ 康寛

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市讃良東町8番1号 オリヱント化学工業

株式会社内

【氏名】 高木 謙治

【特許出願人】

【識別番号】 000103895

【住所又は居所】 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

【氏名又は名称】 オリヱント化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

【識別番号】 100088801

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 宗雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9704257

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真有機感光体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体と該導電性支持体上に設けられた感光層とを有する電子写真有機感光体であって、該感光層が下記式 I で表される μ ーオキソ架 橋型異種金属フタロ/フタロシアニン化合物を電荷発生材として含有する電子写真有機感光体。

【化1】

[式中、M1は最大3の原子価をとることができる金属原子を表し、M2は4又は5の原子価をとることができる金属原子を表し、Rはそれぞれ独立して1またはそれ以上の置換基および/または置換原子を表し、 (A^{m-}) はm価の対アニオンAを表し、n/mは対アニオンの個数を表し、nはM2の原子価に対応して0または $1\sim3$ から選択される整数を表し、mは1又は2を表す。

【請求項2】 導電性支持体と該導電性支持体上に設けられた感光層とを有する電子写真有機感光体であって、該感光層が下記式IIで表されるμーオキソ架橋型異種金属フタロ/ナフタロシアニン化合物を電荷発生材として含有する電子写真有機感光体。

【化2】

II

[式中、M1は最大3の原子価をとることができる金属原子を表し、M2は4又は5の原子価をとることができる金属原子を表し、Rはそれぞれ独立して1またはそれ以上の置換基および/または置換原子を表し、 (A^{m-}) はm価の対アニオンAを表し、n/mは対アニオンの個数を表し、nはM2の原子価に対応して0または $1\sim3$ から選択される整数を表し、mは1又は2を表す。]

【請求項3】 導電性支持体と該導電性支持体上に設けられた感光層とを有する電子写真有機感光体であって、該感光層が下記式IIIで表される μ -オキソ 架橋型異種金属ナフタロ/フタロシアニン化合物を電荷発生材として含有する電子写真有機感光体。

【化3】

3/

[式中、M1は最大3の原子価をとることができる金属原子を表し、M2は4又は5の原子価をとることができる金属原子を表し、Rはそれぞれ独立して1またはそれ以上の置換基および/または置換原子を表し、 (A^{m-}) はm価の対アニオンAを表し、n/mは対アニオンの個数を表し、nはM2の原子価に対応して0または $1\sim3$ から選択される整数を表し、mは1又は2を表す。

【請求項4】 導電性支持体と該導電性支持体上に設けられた感光層とを有する電子写真有機感光体であって、該感光層が下記式IVで表されるμーオキソ架橋型異種金属ナフタロ/ナフタロシアニン化合物を電荷発生材として含有する電子写真有機感光体。

【化4】

ΤV

[式中、M1は最大3の原子価をとることができる金属原子を表し、M2は4又は5の原子価をとることができる金属原子を表し、Rはそれぞれ独立して1またはそれ以上の置換基および/または置換原子を表し、 (A^{m-}) はm価の対アニオンAを表し、n/mは対アニオンの個数を表し、nはM2の原子価に対応して0または $1\sim3$ から選択される整数を表し、mは1又は2を表す。]

【請求項 5 】 式中、M1がガリウム(III)またはアルミニウム(III)である請求項 $1\sim4$ いずれかに記載の電子写真有機感光体。

【請求項6】 式中、M2がチタンまたはバナジウムである請求項1~4いずれかに記載の電子写真有機感光体。

【請求項7】 前記電荷発生材が、CuKα線によるX線回折スペクトルに

おいて特定の回折ピークを示す結晶変態を有する、請求項 $1\sim 4$ 中の式 $I\sim IV$ で示されるいずれかの化合物の結晶である、請求項 $1\sim 4$ いずれかに記載の電子写真有機感光体。

【請求項8】 前記感光層が電荷発生層と電荷輸送層とを有している、請求項1~4いずれかに記載の電子写真有機感光体。

【請求項9】 請求項1~4中の式 I~IVで示されるいずれかの化合物でなる、電子写真有機感光体用電荷発生材。

【請求項10】 請求項1~4中の式 I~IVで示されるいずれかの化合物を 電子写真有機感光体用電荷発生材として使用する方法。

【請求項11】 請求項1~4中の式 I~IVで示されるいずれかの化合物を含む電荷発生層を、導電性支持体上に形成する工程、および電荷輸送層を、該電荷発生層上に形成する工程、 を包含する、電子写真有機感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[00001]

【発明の属する技術分野】

本発明は電子写真感光体に関し、特に、新規なµーオキソ架橋型異種金属フタロシアニン系化合物を電荷発生材として含有する電子写真有機感光体に関する。

(0002)

【従来の技術】

電子写真技術を応用した複写機やプリンター等の画像形成装置においては、当該装置の光源の波長領域に感度を有する有機感光体が多く使用されている。有機感光体としては、適当な結着樹脂からなる薄膜中に電荷発生材と電荷輸送材とを分散した単層型の感光層を備えた単層型感光体や、電荷発生材を含有する電荷発生層と電荷輸送材を含む電荷輸送層とを積層した積層型感光体が知られている。

[0003]

電荷発生材 (CGM) としては、半導体レーザーの発信波長域である780 nm付近に感度を有する有機光導電性物質が注目されている。このような有機光導電性物質を電荷発生材とする有機感光体 (OPC) は多数提案されており、例え

ば、チタニルフタロシアニン化合物を電荷発生材として用いた有機感光体が実用 化されている。この種の有機感光体には、複写機やプリンターのデジタル化、高 速化に伴い高感度、高安定性、及び耐久性が強く要求される。

[0004]

フタロシアニン化合物やナフタロシアニン化合物は、その誘導体の骨格構造に 由来する多くの結晶多形を有し、無金属フタロシアニン、金属フタロシアニンの 中心金属種などにより様々な電気特性を有し、製造方法、処理方法の違いによっ て、或いは同じ構造のフタロシアニン又はナフタロシアニンであってもスタッキ ング状態の違いによって、電気特性が大きく変化することはよく知られている。 特に、有機化合物のスタッキング状態は、化合物の結晶変態で決まるので、結晶 変態は電子状態、とりわけ IT 電子系の摂動を変え、有機感光材等の電子材料とし ての特性を有効に変える要因となる。このために新規な結晶変態の探索がなされ ている。

[0005]

また、最近では、発光ダイオード(LED)の普及等による光源の短波長化やカラーレーザービームプリンター(LBP)用OPC等に適した新たな性能が付与された中乃至高感度を有する高性能電荷発生材の探索も精力的に行われている

$[0\ 0\ 0\ 6]$

例えば、2種または2種以上のフタロシアニン化合物の混合結晶に関して、特開平2-272067号公報(特許文献1)には、無金属フタロシアニンに、該無金属フタロシアニンに対して同量以下のチタニルフタロシアニンを加えた後、攪拌を行って結晶転移を行うX型無金属フタロシアニン組成物を得る方法及びそれを用いた感光体が記載されている。特開平4-351673号公報(特許文献2)には、オキシチタニウムフタロシアニンと少なくとも1種のヒドロキシメタルフタロシアニンとからなる混合結晶を用いた電子写真感光体が記載されている。特開平8-67829号公報(特許文献3)には、フタロシアニン系化合物の少なくとも2種以上を酸に溶解させ、これを水と誘電率20以下の有機溶媒の混合液に添加し、フタロシアニン混晶体として析出させた高γ特性を有するフタロ

シアニン混晶体が記載されている。特開2002-12790号公報(特許文献4)には、少なくとも3種の中心物質の異なるフタロシアニンの混晶を用いた電子写真感光体が記載されている。

[0007]

また、特開平4-184452号公報(特許文献5)にはチタニルフタロシアニンと多層型フタロシアニン誘導体(例えば、 μ -オキソ架橋型のアルミニウムフタロシアニンやガリウムフタロシアニン)を含有する塗布液、およびこれを用いた電子写真感光体が記載されている。また、特開平9-217020号公報(特許文献6)には新規な結晶変態を有する μ -オキソーアルミニウムフタロシアニン二量体が、特開平10-88023号公報(特許文献7)には μ -オキソーガリウムフタロシアニン二量体が記載されており、これらの化合物は電子写真感光体に用いられている。また、特開平7-295259号公報(特許文献8)には、アルコキシ橋かけ金属フタロシアニン二量体が記載されており、この化合物は電子写真感光体に用いられている。

[0008]

先行技術である特開 2000-219817 号公報(特許文献 9)には、ハイガンマー感光体のような有機光導電性材料に用いられた場合にも安定で感光特性が良好な μ -オキソーアルミニウム/ガリウムフタロシアニン二量体(PcAI-O-GaPc)を含有する感光体が記載されている。しかし、この公報に記載のフタロシアニン二量体の 2 個の中心金属は、共に最大 3 の原子価をとることができる異種金属(AI, Ga)である点で、本発明の有機感光体に用いる化合物とは相違する。また、ホモ金属二量体を含む混晶である点でも相違する。

[0009]

【特許文献1】

特開平2-272067号公報

【特許文献2】

特開平4-351673号公報

【特許文献3】

特開平8-67829号公報

【特許文献4】

特開2002-12790号公報

【特許文献5】

特開平4-184452号公報

【特許文献6】

特開平9-217020号公報

【特許文献7】

特開平10-88023号公報

【特許文献8】

特開平7-295259号公報

【特許文献9】

特開2000-219817号公報

[0010]

【発明が解決しようとする課題】

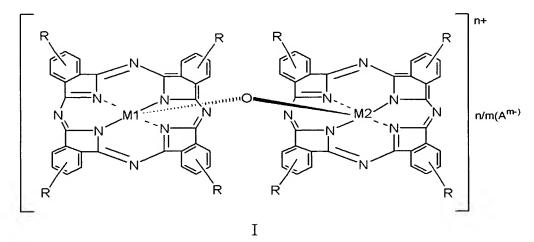
本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、光 感度や電気特性にさらなる多様性をもたせた電子写真有機感光体を提供すること にある。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

【課題を解決するための手段】

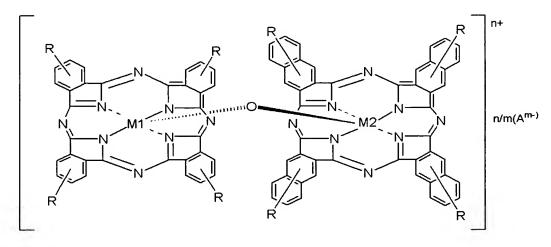
すなわち、本発明は、導電性支持体と該導電性支持体上に設けられた感光層とを有する電子写真有機感光体であって、該感光層が、下記の式 $I \sim$ 式 IVで表される μ -オキソ架橋型の異種金属フタロ/フタロシアニン化合物(式 I)、異種金属フタロ/ナフタロシアニン化合物(式 I)、異種金属ナフタロ/ナフタロシアニン化合物(式 I)、及び異種金属ナフタロ/ナフタロシアニン化合物(式 I)、の群から選ばれる化合物(以下、本明細書では、これらを総称して μ -オキソ架橋型異種金属化合物と言う。)の少なくとも 1 種を含有する電子写真有機感光体により上記の目的を達成できる。

[0012]



[0013]

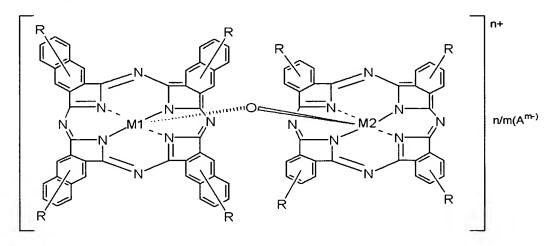
【化6】



II

[0014]

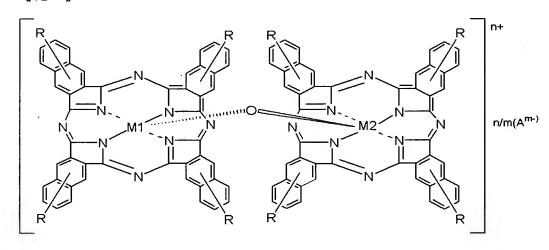
【化7】



III

[0015]

【化8】



IV

[0016]

[0017]

本発明の電子写真有機感光体は、上記化合物(式 I ~式IV)におけるM 1 がガリウム(III)又はアルミニウム(III)であることが好ましい。

[0018]

本発明の電子写真有機感光体は、上記化合物(式 I ~式IV)におけるM 2 がチタン又はバナジウムであることが好ましい。

[0019]

なお、本明細書において上記式 I 乃至式IVで表される化合物のそれぞれを、M $1 \neq M 2$ であることを条件とし、式 I : P c M 1 - O - M 2 P c (例えば、P c G a - O - T i P c)、式II:P c M 1 - O - M 2 N c (例えば、P c A 1 - O - T i N c)、式III:N c M 1 - O - M 2 P c (例えば、N c G a - O - T i P c)、式IV:N c M 1 - O - M 2 N c (例えば、N c G a - O - T i N c)のように記載することがある。

[0020]

【発明の実施の形態】

本発明の電子写真有機感光体に含まれる電荷発生材(CGM)について説明する。なお本明細書中、単なる「有機感光体」との文言は、電子写真有機感光体を意味する。

[0021]

電荷発生材(CGM)としての一態様であるPcM1-O-M2Nc化合物は、中心金属としてM1を含む金属フタロシアニンと中心金属としてM2を含む金属ナフタロシアニンの中心金属原子同士(M1、M2)がオキソ架橋した構造の化合物である。M1は、最大3の原子価をとることができる金属原子を意味する。例えば周期表3A族(例えばSc, Y)もしくは3B族(例えばA1, Ga, In, T1)の金属原子はM1に含まれる。M2は4又は5の原子価をとることができる金属原子を意味する。例えば周期表4A~7A族、8族、および4B~6Bの金属原子はM2に含まれる。周期表3A族もしくは3B族の金属原子(例えばA1、Ga)はM2に含まれない。尚、PcM1-O-M2Nc化合物の構造中に含まれる状態では、M2は3価の形態で存在していてもよい。

[0022]

最大3の原子価をとることができる金属原子M1の例として、アルミニウム(A1)、ガリウム(Ga)、インジウム(In)等が挙げられる。好ましくはアルミニウム、ガリウムである。4又は5の原子価をとることができる金属原子M2としては、チタン(Ti)、バナジウム(V)、モリブデン(Mo)、ジルコニウム(Zr)、錫(Sn)、マンガン(Mn)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)等が挙げられる。好ましくは、チタン、バナジウムである。特にチタンが好ましい。

[0023]

また、本発明の有機感光体に含まれる電荷発生材(CGM)としての μ -オキソ架橋型異種金属化合物(PcM1-O-M2Pc、PcM1-O-M2Nc、NcM1-O-M2Pc、又はNcM1-O-M2Nc)は、それらの芳香族環上にそれぞれ1以上の置換基および/または置換原子(R)を有していてもよい。置換基や置換原子の種類は、化合物中に安定に存在するものであれば特に限定されない。具体的には、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-ブチル基、イソアミル基)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基)、フェノキシ基、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基)、アラルキル基(例えば、ベンジル基)、アリル基、アルケニル基、シアノ基、ハロゲン原子(例えば、C1、Br、I、F等)、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、ニトロ基、アミノ基等が挙げられる。

[0024]

また、本発明の有機感光体に含まれる μ -オキソ架橋型異種金属化合物は、中心金属原子(M2)の原子価に対応して正電荷(n+)を帯びることがある。そのため、溶液中では通常、適当な対アニオン(A)を伴う形態で存在する。対アニオン(A)としては、例えばヒドロキシイオン(OH-)、ハロゲンイオン(例えばC1-)、硫酸水素イオン(HSO_4 -)等の1価の無機アニオン、あるいは硫酸イオン等の2価の無機アニオンが挙げられる。好ましくは、ヒドロキシイオン(OH-)である。

[0025]

本発明の有機感光体に含まれる前記式Ι、式II、式III及び式IVで表されるμ

- オキソ架橋型異種金属化合物は、全て新規な化合物であり、次のようにして合成することができる。

[0026]

すなわち、上記の μ ーオキソ架橋型異種金属化合物を選択的に合成する方法として、中心金属がハロゲン化金属(III)であるフタロシアニン(以下、ハロゲン化金属フタロシアニンという。)、あるいは中心金属がハロゲン化金属(III)であるナフタロシアニン(以下、ハロゲン化金属ナフタロシアニンという。)と、中心金属がオキシ金属(IV又はV)であるフタロシアニン(以下、オキシ金属(IV又はV)フタロシアニンという。)、あるいは中心金属がオキシ金属(IV又はV)であるナフタロシアニンという。)、あるいは中心金属がオキシ金属(IV又はV)であるナフタロシアニンという。)とを、濃硫酸中で反応させることにより、選択的に合成することができ、かつ好ましい。さらに好ましくは、こうして得られる反応生成物を、アンモニア水を用いてヒドロキシイオン(OH $^-$)としたものである。

[0027]

[0028]

例えば、式IIで表される化合物の例として挙げられるPcGa-O-TiNc [μ -オキソ架橋型ガリウムフタロシアニン/チタニウムナフタロシアニン化合物] の合成は、濃硫酸中に、ハロゲン化金属フタロシアニンであるクロロガリウムフタロシアニン (C1GaPc) 1mole オキシ金属ナフタロシアニンであ

るチタニルナフタロシアニン(O=TiNc) 1molo 和olo 混合物を加えて、 5 で 2 乃至 3 時間反応する。次いでこれを氷水中に分散した後、濾過、洗浄してウエットケーキを得る。得られたウエットケーキを再度水中に分散して、濾過、洗浄しウエットケーキを得、さらに酸根を除去するためにウエットケーキを水と 2 5 %アンモニア水に加えて精製することにより目的物 [$\{PcGa-O-TiNc\}+OH-\}$ を得ることができる。

[0029]

(0030)

例えば、式IVで表される化合物の例として挙げられるNcGa-O-TiNc [$\mu-$ オキソ架橋型ガリウムナフタロシアニン/チタニウムナフタロシアニン化合物] の合成は、濃硫酸中に、ハロゲン化金属ナフタロシアニンであるクロロガリウムナフタロシアニン(C1GaNc)1mo1とオキシ金属ナフタロシアニンであるチタニルナフタロシアニン(O=TiNc)1mo1の混合物を加えて、5 $\mathbb C$ $\mathbb C$

[0031]

なお、反応物等を濃硫酸に溶解し、その溶解物を水/氷中に注ぐことで固体を析出させて、微細化・精製する処理を「アシッドペースティング処理」という。本発明では、いわゆるアシッドペースティング処理により、ハロゲン化金属(III) ナフタロシアニンまたはハロゲン化金属(III) フタロシアニンと、オキシ金属(IV又はV) ナフタロシアニンとを反応させて μ ーオキソ架橋型異種金属化合物が得られることとなる。

[0032]

上記の、酸根を除去するための精製方法は、具体的には、水およびアンモニア 溶液に反応化合物を加え、次いで濾取した化合物を水およびイオン交換水で十分 に洗浄し、乾燥する方法である。この方法により、反応化合物から酸混を簡便に 除去し、精製することができる。使用に好ましいアンモニア水は濃度1%以上、 好ましくは5~50%のものであり、特に濃度25%のアンモニア水を使用する のが好ましい。

[0033]

上記の方法により、本発明の有機感光体に含まれる μ - オキソ架橋型異種金属 化合物を簡便且つ選択的に高収率で得ることができる。

[0034]

ハロゲン化金属(III)ナフタロシアニンまたはハロゲン化金属(III)フタロシアニンと、オキシ金属(IV又はV)ナフタロシアニンまたはオキシ金属(IV又はV)フタロシアニンとの混合モル比は1:1、等モルであり、且つ好ましい。この混合比での反応で、目的とする μ -オキソ架橋型異種金属化合物が高収率で選択的に得られるからである。

[0035]

濃硫酸中でアシッドペースティングして得られる μ ーオキソ架橋型異種金属化合物は、通常はアモルファスの形態で得られる。アモルファスの形態の μ ーオキソ架橋型異種金属化合物を電荷発生材(CGM)として有機感光体に用いる場合、この化合物の形態を変換させて、X線回折スペクトルにおいて特定の回折ピークを示す結晶変態を有する化合物にして用いるのが好ましい。 μ ーオキソ架橋型異種金属化合物を、X線回折スペクトルにおいて特定の回折ピークを示す結晶変

態(結晶形)を有する化合物に変換することによって、電荷発生材としての機能を有効に発揮させることができるからである。X線回折スペクトルの測定方法として、例えばX線回折(XRD)装置で、 $CuK\alpha$ 線源を用いてスペクトルを測定することができる。

[0036]

このような形態の変換方法として、例えば、所定の有機溶媒中で、湿式粉砕する方法、又は加熱もしくは室温下で単純分散する方法が含まれる。

[0037]

本発明において「湿式粉砕」とは、溶媒の存在下に粉砕する操作をいう。「粉砕」とは、固体に機械的な力を加えて細分化することをいう。粉砕は、一般にペイントシェーカー、ボールミル、サンドミル、アトライターおよび自動乳鉢のような粉砕装置を用いて行なう。必要に応じてガラスビーズ、スチールビーズおよびアルミナビーズのような粉砕媒体を用い得る。また「単純分散」とは、粉体を溶媒の存在下に撹拌して溶媒中に細粒として浮遊させることをいう。

[0038]

上記の湿式粉砕または単純分散に使用できる有機溶媒としては、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、Nーメチルピロリドン等のアミド系溶媒;シクロヘキサノン、ジイソプロピルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒;メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等の1価のアルコール系溶媒;エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等の2価のアルコール系溶媒;エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ガライム、トリグライム、テトラグライム等のポリグライム系溶媒;テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、エチルエーテル、ブチルエーテル等のエーテル系溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒;トルエン、キシレン、テトラリン等の芳香族系溶媒;の一ジクロロベンゼン、クロロナフタレン、キノリン等の高沸点芳香族炭化水素系溶媒;等が挙げられる。これらの溶媒を単独で使用

してもよく、また2種以上を併用してもよい。

[0039]

湿式粉砕は、上記の特定の溶媒を用いて、結晶変態の変化が進行しなくなるまで行なう。一般には、室温~有機溶媒還流温度で、単一ポリモルフ(結晶変態)が成長するまで行なわれる。

[0040]

また、単純分散は、上記の特定の溶媒を用いて、結晶変態の変化が進行しなくなるまで行なう。一般には、室温~有機溶媒還流温度で、単一ポリモルフ(結晶変態)が成長するまで行なわれる。

[0041]

次に、本発明の有機感光体について説明する。

[0042]

本発明の有機感光体は、感光層が一つの層でなる単層型のものであってよく、また感光層が電荷発生層(CGL)と電荷輸送層(CTL)とに分離した積層型のものであってもよい。しかし、電荷発生材(CGM)としての前記オキソ架橋型異種金属化合物の電気特性及び光感光特性を有効に発揮させるためには、発生した電荷が捕獲される可能性が小さく、各層がそれぞれの機能を阻害することなく効率よく感光体表面に輸送される、機能分離型である、積層型感光体が好ましい。

[0043]

このような積層型感光体は、例えば、導電性支持体上に電荷発生層と電荷輸送 層とを薄膜状に積層して形成される。導電性支持体の基材としては、アルミニウム、ニッケル等の金属、金属蒸着フィルム等用いることができ、ドラム状、シート状又はベルト状の形態で作製される。

[0044]

有機感光体の製造方法を以下に説明する。まず前記電荷発生材(CGM)(例えば、GaPc-O-TiPc)を含む電荷発生層を導電性支持体上に薄膜状に形成する。この際の電荷発生層は、電荷発生材を導電性支持体上に蒸着させ薄膜を形成することもできるが、一般には、結着樹脂を溶媒に溶解した溶液に電荷発

生材を分散させた塗布液を調製して、それを支持体上に塗布することによって形成する。

[0045]

電荷発生材(CGM)を分散させる方法としては、ボールミル、サンドミル、ペイントシェイカー等を用いる通常の分散法を採用することができる。

[0046]

電荷発生層の塗工手段としては、特に限定されることはなく、例えば、バーコーター、ディップコーター、スピンコーター、ローラーコーター等を適宜使用することができる。乾燥は、200~30 $\mathbb C$ の温度で5分~2 時間、静止又は送風下で行うことができる。

[0047]

塗布液用の溶媒としては、電荷発生材(CGM)を均一に分散させ、必要に応じて用いられる結着樹脂を溶解するものであれば特に限定されない。例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系溶媒;トルエン、キシレン、テトラリン等の芳香族系溶媒;ジクロルメタン、クロロホルム、トリクロルエチレン、四塩化炭素等のハロゲン系溶媒;酢酸エチル、酢酸プロピル等のエステル系溶媒;エチレングリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒;ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0048]

結着樹脂は、広範な絶縁性樹脂から選択することができる。好ましい樹脂としては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリアリレート等の縮合系樹脂;ポリスチレン、ポリアクリレート、スチレン-アクリル共重合体、ポリアクリルアミド、ポリメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の付加重合体;ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセン等の有機光導電性樹脂;ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。これらは適宜混合して用いることができる。

[0049]

本発明の有機感光体が、電荷発生層と電荷輸送層とを有する積層型感光体である場合は、電荷発生層における上記結着樹脂は、電荷発生材(CGM)1重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.1~3重量部で用いられる。結着樹脂が10重量部以上で用いられると、電荷発生層における電荷発生材の濃度が小さくなり光感度が悪くなる。電荷発生層の膜厚は一般に10μm以下であり、好ましくは0.05~5.0μmである。

[0050]

本発明の有機感光体が、感光層が1つの層でなる単層型感光体である場合は、この感光層は結着樹脂と電荷発生材と電荷輸送材とを有する。この感光層における結着樹脂は、電荷発生材(CGM)1重量部に対して、 $0.02\sim20$ 重量部、好ましくは $0.05\sim5$ 重量部で用いられる。電荷輸送材は、電荷発生材(CGM)1重量部に対して、 $0.02\sim20$ 重量部、好ましくは $0.05\sim5$ 重量部で用いられる。感光層の膜厚は一般に 100μ m以下であり、好ましくは $10\sim50\mu$ mである。

[0051]

本発明の有機感光体が積層型感光体である場合は、次に電荷発生層の上部に、 電荷輸送材を含む電荷輸送層を薄膜状に形成する。この薄膜形成法としては、電 荷発生層と同様な塗工法が用いられ、電荷輸送材(CTM)を、必要に応じて結 着樹脂と共に溶媒に溶解し、電荷発生層の上部に均一に塗布し、その後乾燥させ ればよい。

[0052]

本発明の有機感光体に用いることができる電荷輸送材(CTM)としては、公知の、トリアリールアミン系化合物、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾリン誘導体、ヒドラゾン誘導体、ヒドラジン誘導体、トリアジン誘導体、キナゾリン誘導体、スチリル系化合物、スチリルトリフェニールアミン系化合物、ブタジエン系化合物、カルバゾール系化合物、さらに、ベンゾフラン誘導体(化合物)等が挙げられる。

[0053]

具体的には下記構造の電荷輸送材(CTM)が挙げられる。

[0054]

【化9】

$$H_3C$$

[0055]

【化10】

【化11】

[0057]

【化12】

[0058]

【化13】

$$F_3C$$
 CH_3
 CF_3
 CH_3
 CH_3

[0059]

【化14】

$$H_3C$$
 OCH_2CF_3
 OCH_2CF_3
 OCH_2CF_3

[0060]

【化15】(富士写真フィルム社製のCT-504)

$$\begin{array}{c|c}
S & C = N - N = C \\
\hline
 & C_2 H_5 \\
\hline
 & C_2 H_5
\end{array}$$

[0061]

【化16】 (富士写真フィルム社製のCT-501)

[0062]

【化17】

[0063]

【化18】

[0064]

【化19】

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & & \\ &$$

[0065]

【化20】

$$\begin{array}{c|c} C_2H_5 & N & N \\ \hline & N & C_2H_5 \\ \hline & C_2H_5 & C_2H_5 \\ \end{array}$$

[0066]

【化21】

$$(H_3C)_2N$$

$$N$$

$$N(C_3H_7)_2$$

[0067]

【化22】

[0068]

電荷輸送層を形成する結着樹脂及び溶媒としては、前記電荷発生層に使用されるものと同様なものが使用できる。

[0069]

電荷輸送層における上記結着樹脂は、電荷輸送材1重量部に対して、 $0.1 \sim 5$ 重量部で用いられる。5 重量部以上で用いられると、電荷輸送層における電荷輸送材の濃度が小さくなり光感度が悪くなる。電荷発生層の膜厚は、 $5 \sim 100$ μ mであり、好ましくは $5 \sim 70$ μ mである。

[0070]

なお、上記電荷発生層または電荷発生層の上に、必要に応じて表面保護層を形成してもよい。また、電荷発生層、電荷発生層および/または表面保護層には、 従来公知の増感剤;アミン系、フェノール系の酸化防止剤、ベンゾフェノン系等 の紫外線吸収剤などの劣化防止剤;等の種々の添加剤を含有させることができる

[0071]

【発明の効果】

式 $I \sim IV$ で表される $\mu - J$ キソ架橋型異種金属化合物、すなわち $\mu - J$ キソ架橋型の異種金属フタロ/フタロシアニン化合物、異種金属フタロ/ナフタロシアニン化合物、異種金属ナフタロ/ナフタロシアニン化合物、および異種金属ナフタロ/ナフタロ化合物の1種以上を、電荷発生材(CGM)として使用することにより、安定で、感度耐久性、電位耐久性に優れた有機感光体を得ることができる。また、上記の $\mu - J$ キソ架橋型異種金属化合物を電荷発生材(CGM)として

含有させることにより、有機感光体の光感度や電気特性にさらなる多様性をもたせることができる。本発明によるこれらの有機感光体は、ハイガンマー感光体のような有機光導電性材料に用いた場合にも、安定で、感光特性が良好である。さらに上記のμーオキソ架橋型異種金属化合物を電荷発生材(CGM)として使用することにより、今後期待される高感度のみではなく、低乃至中乃至高感度、低波長分光感度にも特徴を有する有機感光体を提供することができる。

[0072]

【実施例】

以下、本発明を電荷発生材(CGM)の合成例及び実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。(尚、本発明では、マックスサイエンス社製の自動 X 線回折システム MXP3 」を用いて、 $CuK\alpha$ 線による X 線回折スペクトルを測定した。)

[0073]

合成例1

PcGa-O-TiPcの合成

[0074]

濃硫酸 358 gを 5 C以下に冷却し、温度を保ちながらクロロガリウムフタロシアニン 6.1 g(0.010 mo 1)及びチタニルフタロシアニン 5.7 g(0.010 mo 1)の混合物を加え、5 Cで 2 時間攪拌した。水0.6 L(リットル)、氷1.4 Lに10 C以下で滴下し、2 時間分散した。静置後、減圧濾過し、水道水2.0 Lで振りかけ洗浄した。ウエットケーキと水道水0.2 Lを 3 Lビーカーに仕込み、2 時間室温分散した。減圧濾過後、水道水2.0 Lで振りかけ洗浄した。ウエットケーキ、水0.2 L、25%アンモニア水0.15 Lを 1 Lセパラブルフラスコに仕込み、2 時間分散した。減圧濾過後、湯2.0 L、1 大交換水1.0 Lで振りかけ洗浄した。ウエットケーキを 1 Cで乾燥し、下記構造の青色固体 1 Cの 1

[0075]

[化23]

[0076]

合成例1A

合成例1にて作成した上記構造の化合物1.50gを、DMF20ml中で、 室温下20時間撹拌した後、濾取、洗浄、乾燥して(図1)のXRDスペクトル を示す結晶変態を有する青色固体1.28g(CGM-1A)を得た。

[0077]

<u>合成例1B</u>

合成例1にて作成した上記構造の化合物1.24gを、メタノール15ml中で、室温下22時間撹拌した後、濾取、洗浄、乾燥して(図2)のXRDスペクトルを示す結晶変態を有する青色固体1.15g(CGM-1B)を得た。

[0078]

<u>合成例 2</u>

PcAl-O-TiPcの合成

合成例1で用いたクロロガリウムフタロシアニン(0.010mo1)を、クロロアルミニウムフタロシアニン(0.010mo1)に代え、合成例1と同様にして下記構造の青色固体 [化24] 9.7g(収率86.6%)を得た。

[0079]

【化24】

[0800]

合成例 2 A

合成例2にて作成した上記の化合物0.91gを、DMF20ml中で、室温下15時間撹拌した後、濾取、洗浄、乾燥して(図3)のXRDスペクトルを示す結晶変態を有する青色固体0.52g(CGM-2A)を得た。

[0081]

合成例3

PcGa-O-TiNcの合成

[0082]

濃硫酸 44gを5℃以下に冷却し、温度を保ちながらクロロガリウムフタロシアニン(CIGaPc)0.30g(0.486mmol)及びチタニルナフタロシアニン(O=TiNc)0.38g(0.486mmol)の混合物を加え、5℃で2時間攪拌した。この混合物を水100ml、氷300mlに10℃以下で滴下し、2時間分散した。静置後、減圧濾過し、水480mlで振りかけ洗浄した。ウエットケーキと水200mlを500mlビーカーに仕込み、2時間室温分散した。減圧濾過後、水200mlで振りかけ洗浄した。ウエットケーキ、水110ml、25%アンモニア水66mlを300ml四つロフラスコに仕込み、6時間室温分散した。減圧濾過後、湯350ml、イオン交換水500mlで振りかけ洗浄した。ウエットケーキを70℃で乾燥し、青緑色固体[化25]0.47g(収率71.2%)を得た。

[0083]

【化25】

[0084]

<u>合成例3A</u>

合成例3にて作成した上記の化合物0.44gを、DMF20ml中で、室温下35時間撹拌した後、濾取、洗浄、乾燥して(図6)のXRDスペクトルを示す結晶変態を有する青色固体0.33g(CGM-3A)を得た。

[0085]

合成例4

N c G a - O - T i P c の合成

[0086]

合成例 3 で用いたクロロガリウムフタロシアニン及びチタニルナフタロシアニンを、クロロガリウムナフタロシアニン(ClGaNc) 0.30g(0.367mmol)及びチタニルフタロシアニン(O=TiPc) 0.21g(0.367mmol)に代え、合成例 3 と同様にして青色固体[化 26] 0.32g(収率 64%)を得た。

[0087]

【化26】

[0088]

合成例 4 A

合成例4にて作成した上記の化合物0.29gを、DMF20ml中で、室温下37時間撹拌した後、濾取、洗浄、乾燥して(図5)のXRDスペクトルを示す結晶変態を有する黒緑色固体0.20g(CGM-4A)を得た。

[0089]

合成例5

N c G a - O - T i N c の合成

[0090]

合成例3で用いたクロロガリウムフタロシアニン及びチタニルナフタロシアニンを、クロロガリウムナフタロシアニン(ClGaNc)0.30g(0.367mmol)及びチタニルナフタロシアニン(O=TiNc)0.29g(0.367mmol)に代え、合成例3と同様にして深い青緑色固体[化27]0.22g(収率38.6%)を得た。

[0091]

【化27】

[0092]

<u>合成例5A</u>

合成例 5 にて作成した上記の化合物 0. 19 g を、DMF 10 m l 中で、室温下 3 4 時間撹拌した後、濾取、洗浄、乾燥して(図 4)のXRDスペクトルを示す結晶変態を有する黒緑色固体 0. 12 g (CGM-5A)を得た。

[0093]

<u>実施例1~6</u>

これらの実施例では、上記合成例で作成した化合物を電荷発生材 (CGM) として使用し、積層型有機感光体を作製した例を説明する。

[0094]

実施例1

合成例 1 Aで得られたオキソ架橋型異種金属化合物 [CGM-1A(PcGa-O-TiPc)] 0. 2g、ポリビニルブチラール樹脂 [積水化学社製のエレックスBH-3] 0. 2g、シクロヘキサノン 5 9. 6g 及び 3. 0 mm ϕ ガラスビーズ 5 0g を広口瓶に入れ、ペイントシェーカーで 1 時間撹拌後、これをアルミニウム板上に膜厚が 0. 5μ mになるようバーコーターを用いて製膜し、風乾させて電荷発生層(CGL)を形成した。

[0095]

次に、電荷輸送材 (CTM) として、p-(N, N'-ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド-N'-メチル-N'-フェニルヒドラゾン [富士写真フィルム社製のCT-50

1] 4.5 g、ポリカーボネート樹脂 [帝人社製のパンライトL-1250] 4 .5 g及び塩化メチレン51.0 gを広口瓶に入れ、超音波分散により均一な溶液を調製した。これを電荷発生層の上に、バーコーターを用いて塗布し、室温で乾燥して、膜厚60 μ mの電荷輸送層(CTL)を形成した積層型有機感光体(片)を作製した。

[0096]

<u>実施例2~6</u>

実施例1で用いたCGMを合成例1B~合成例5Aで得られたそれぞれの化合物(CGM)に代えた他は、実施例1と同様にして感光体片を作製し、OPC特性を評価した。結果を表1に示す。

[0097]

参考例 1

電荷発生材(CGM)として μ -オキソ架橋型ガリウムフタロシアニン二量体 (特開平10-88023号公報記載のG型ダイマー)を用いた他は、実施例1と同様にして、感光体(片)を作製した。

[0098]

<u>参考例 2</u>

電荷発生材(CGM)として μ -オキソ架橋型アルミニウムフタロシアニン二量体(特開平9-217020号公報記載のII型ダイマー)を用いた他は、実施例1と同様にして、感光体(片)を作製した。

[0099]

参考例3

電荷発生材(CGM)として μ ーオキソ架橋型アルミニウム/ガリウムフタロシアニンダイマー(特開 2000-219817号公報の実施例 4 に記載のIII 型 μ ーオキソーアルミニウム/ガリウムフタロシアニンダイマー)を用いた他は、実施例 1 と同様にして、感光体(片)を作製した。

[0100]

参考例4

電荷発生材 (CGM) として無金属フタロシアニン (H2Pc) を用いた他は

、実施例1と同様にして、感光体(片)を作製した。

[0101]

感光体特性評価

上記実施例 $1\sim 6$ 及び参考例 $1\sim 4$ において作製した感光体片につき、電子写真特性(OPC特性)の測定を行った。測定は、静電気帯電試験装置ペーパーアナライザーEPA-8200 [川口電気社製]を用い、まず、-8.0 k V で S TAT3モードにて帯電し、2.0 秒間暗所放置後、5.0 l x の白色光を10.0 秒間照射して、帯電電位(V max)、暗減衰率(%)、残留電位(V re)、半減露光量(感度)($E_{1/2}$)について測定し評価した。以上の測定結果を表 1 にまとめた。

[0102]

【表1】

表 1

感光体特性評価の結果

	電荷発生材	電荷輸送材	Vmax	暗減衰率	残留電位	半減
	(CGM)	(CTM)	(V)	(%)	Vre	露光量
					(V)	(Lx.s)
実施例	[PcGa-O-Ti ⁺ Pc]	CT-501	-565.3	19.34	-14.3	0.92
1	OH-					
	(CGM-1A)					
実施例	[PcGa-O-Ti ⁺ Pc]	CT-501	-788.3	12.56	-16.7	6.20
2	OH-					
	(CGM-1B)					
実施例	[PcAl-O-Ti ⁺ Pc]	CT-501	-249.0	25.97	-33.3	14.07
3	OH-					
	(CGM-2A)					
実施例	[NcGa-O-Ti ⁺ Nc]	CT-501	-311.0	28.67	-31.0	9.27
4	OH-					
	(CGM-5A)					
実施例	[NcGa-O-Ti*Pc]	CT-501	-254.3	31.33	-61.7	30.73
5	OH-					
	(CGM-4A)					
実施例	[PcGa-O-Ti ⁺ Nc]	CT-501	-274.7	35.09	-29.0	11.30
6	OH-					
	(CGM-3A)					

[0103]

【表2】

表1のつづき

感光体特性評価の結果

	電荷発生材	電荷輸送材	Vmax	暗減衰率	残留電位	半減
	(CGM)	(CTM)	(V)	(%)	Vre	露光量
					(V)	(Lx.s)
参考例	[PcGa-O-GaPc]	CT-501	-693.0	14.29	-12.7	1.38
1						
参考例	[PcAl-O-AlPc]	CT-501	-412.0	26.10	-24.0	3.12
2						
参考例	[PcGa-O-AlPc]	CT-501	-444.0	21.28	- 9.3	2.01
3						
参考例	H2Pc	CT-501	-774.3	12.7	-18.7	2.98
4						

[0104]

暗減衰率の測定は、帯電直後の表面電位($V_0 = V_{max}$)及び2.0秒間放置後の表面電位(V_2)を測定し、次の式より暗減衰率(%)を求めた。

[0105]

【数1】

暗減衰率 (%) = $100 \times (V_0 - V_2) / V_0$

[0106]

分光感度の測定は、バンドパス干渉フィルターを用いて $450\sim900$ n mの間において50 n m(及び25 n m)間隔で照射光の波長を変化させること以外は上述の感光体特性評価と同様にして、有機感光体片を帯電させた。露光エネルギーは 1.00μ Wとした。それぞれの波長における初期帯電量(V max(V))及び半減露光感度($E_{1/2}(\mu \text{ J/c m}^2)$)を測定した。結果を図7に示す。

[0107]

また、耐久性試験については、静電気帯電試験装置EPA-8200を耐久性測定モードとし、感光体特性評価と同様の条件で、有機感光体片を帯電させた。耐久性測定モードでは、帯電する操作を約100回繰り返した。そして、それに伴う帯電電位(Vmax)、半減露光量感度($E_{1/2}$)の変化を測定した。結果を図

8及び図9に示す。

[0108]

本発明の有機感光体の1次特性、並びに分光特性は、明らかに我々が先に提案した参考例1の μ -オキソ架橋型ガリウムフタロシアニン二量体(G型GPL)を電荷発生材として使用する感光体の特性を凌ぐ。本明細書に記載の μ -オキソ架橋型異種金属化合物は、中乃至高感度用の電荷発生材としての実用化が期待できる。

[0109]

図7~9から、μ-オキソ架橋型異種金属化合物を電荷発生材として含有する本発明の有機感光体は、安定で、感度耐久性、電位耐久性に優れたOPC特性を示すことがわかる。

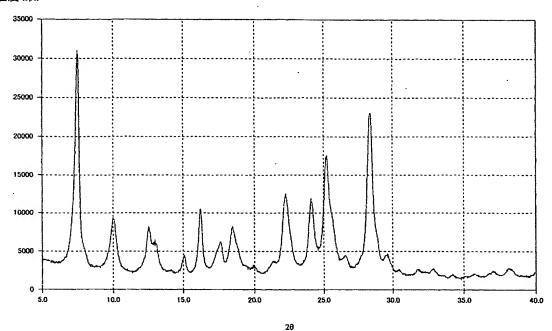
【図面の簡単な説明】

- 【図1】 合成例 1 A で得られた化合物(C G M 1 A)の X R D スペクトルを示す。
- 【図2】 合成例 1 B で得られた化合物(C G M 1 B)の X R D スペクトルを示す。
- 【図3】 合成例2Aで得られた化合物 (CGM-2A) のXRDスペクトルを示す。
- 【図4】 合成例 5 A で得られた化合物(C G M 5 A)の X R D スペクトルを示す。
- 【図5】 合成例4Aで得られた化合物(CGM-4A)のXRDスペクトルを示す。
- 【図 6 】 合成例 3 A で得られた化合物(C G M 3 A)の X R D スペクトルを示す。
 - 【図7】 本発明の感光体の分光感度を示すグラフである。
 - 【図8】 本発明の感光体の電位耐久性を示すグラフである。
 - 【図9】 本発明の感光体の感度耐久性を示すグラフである。

【書類名】 図面

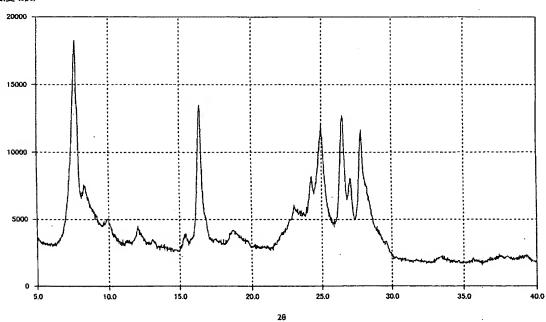
【図1】

強度(cps)



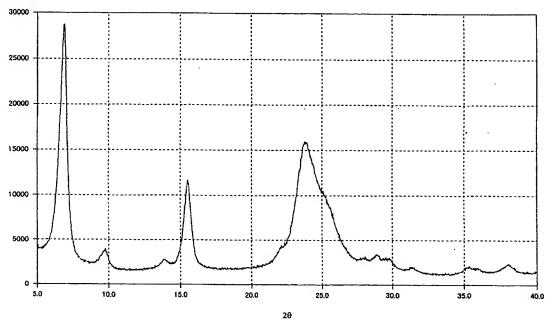
【図2】

強度(cps)



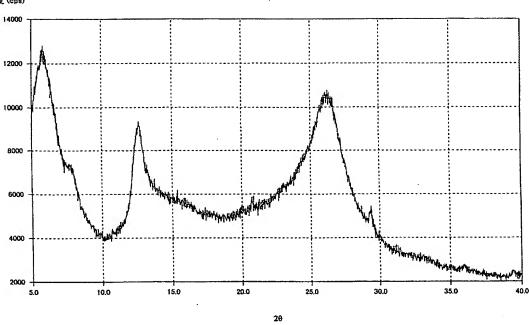
【図3】





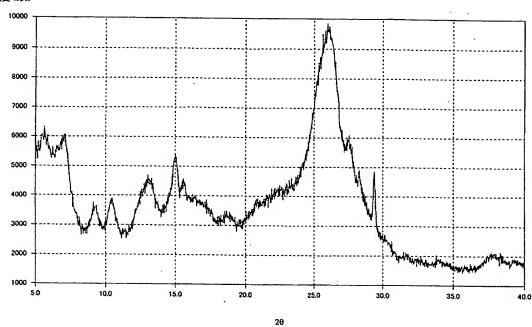
【図4】

強度(cps)



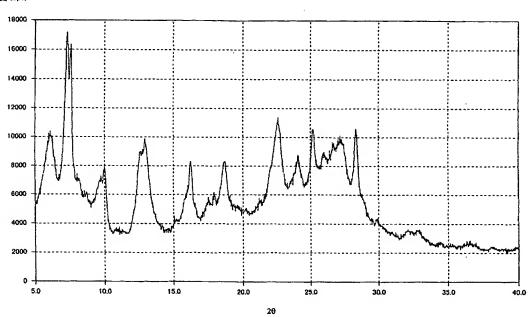
【図5】

強度(cps)

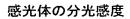


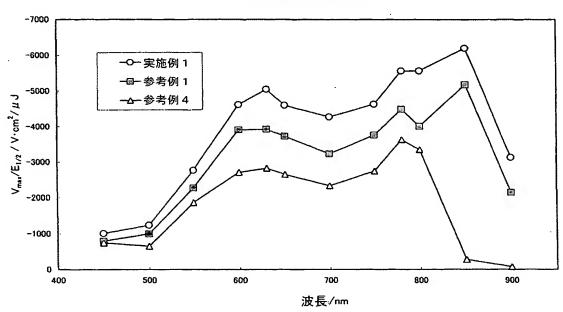
【図6】

強度(cps)



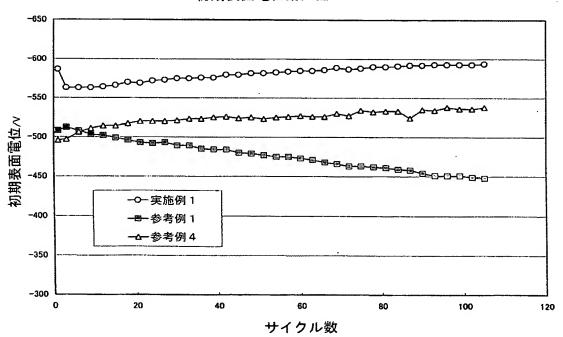
[図7]



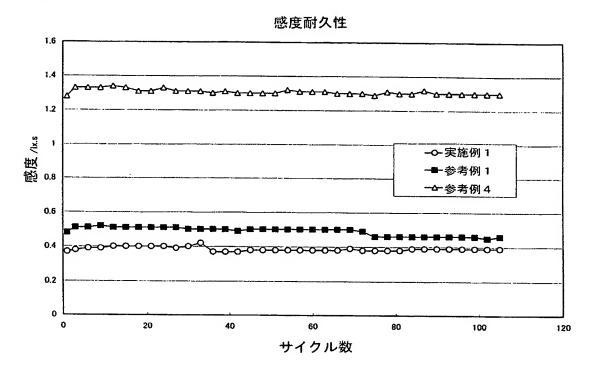


【図8】

初期表面電位耐久性



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光感度や電気特性にさらなる多様性をもたせた電子写真有機感光体を提供すること。

【解決手段】 導電性支持体と該導電性支持体上に設けられた感光層とを有する電子写真有機感光体であって、該感光層が、 μ ーオキソ架橋型の異種金属フタロ/フタロシアニン化合物、異種金属フタロ/ナフタロシアニン化合物、異種金属ナフタロ/フタロシアニン化合物、及び異種金属ナフタロ/ナフタロシアニン化合物の群から選ばれる化合物の少なくとも1種を含有する電子写真有機感光体。

【選択図】 なし

特願2003-000523

出願人履歴情報

識別番号

[000103895]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所 氏 名 大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

オリヱント化学工業株式会社